

Elektrometriás vizsgálatok öntött »Akli« bentonit membránok áteresztőképességének jellemzésére

J. P. SINGHAL és W. M. MALIK

Muslim Egyetem, Aligarh és Roorkee Egyetem, Roorkee (India)

A talajok vizsgálatánál különösen az ionok pozitív és negatív adszorpciójának törvényszerűségei tanulmányozásánál igen fontos a különböző szerves és szervetlen adszorbensek felületén levő kettős réteg sajátosságainak, valamint a benne levő ionok viselkedésének megismerése. A kettősréteg elmélet a Donnan-féle ionegyensúlyon alapul. A Donnan-féle elmélet első alapelve az ionáteresztő szelektív membránok viselkedésének tanulmányozásán alapul. Az itt levezetett makroszkopikus törvényszerűségeket vitték át a későbbekben a talaj szilárd és folyadék fázisának határfelületén kialakult mikroszkopikus rendszerekre.

Mind a természetben előforduló, mind a mesterségesen előállított membránok elektrometriás vizsgálatát alapvetően két szempontból végezhetjük.

1. A membrán potenciál és az ionáteresztőképesség közötti empirikus összefüggés megállapítására [1, 6, 7, 8.]

2. Agyagmembrán elektróda alkalmazása alkáli és alkáli-földfém ionok aktivitásának mérésére [4, 5].

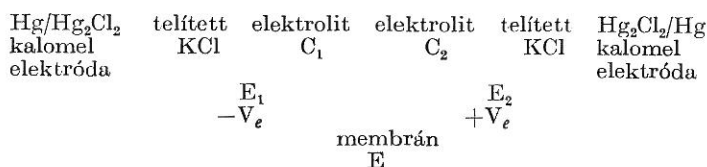
Az első szempontból laboratóriumunkban, ill. más intézményekben vizsgálatokat végeztek ferro és ferricianid membránokkal. Ezek a vizsgálatok értékes adatokat nyújtottak a diffúzió mértéke, a membrán potenciál és a diffundáló ionoknak a membrán anyagán való adszorpciója közötti kölcsönhatásra [2, 3]. Ezeket a vizsgálatokat kiterjesztették agyagmembránok tanulmányozására is. A jelen munkában „Akli” bentonitból készített nátriummal és káliummal előkezelt öntött membránnal végzett vizsgálatainkat ismertetjük a nátriumklorid és káliumklorid permeabilitására vonatkozóan.

Kísérlet

A membrán készítésének módszere általános vonásaiban megegyezett a WYLLIE és PATNODE [9] által a műgyanta membránokra javasolt módszerrel. Az agyag és a kötőanyag finomsága, a keverés aránya, a membrán vastagsága, a hőmérséklet és az öntésnél alkalmazott optimális nyomás előkísérletekkel nyert megállapítást. Számos előkísérlet alapján a membránok készítésére a következő eljárást alkalmaztuk: 200 mesh-es polistirén port készítettünk és kevertük 200 mesh-es hidrogénbentonittal, egyenlő mennyiségben (0,25–0,25 g). A keveréket „Apex” prés elektromosan melegített acél öntőformájába vittük. Amikor a hőmérséklet 130 C°-ot elérte, a melegítést leállítottuk és a keveréket 3500 mm/cm² nyomásnak vetettük alá. A nyomást addig tartottuk

ezen az értéken, amíg az öntőforma kb. 100 C°-ra hűlt le. A nyomás levétele után a keretet hagytuk kihűlni és az öntött membránt elválasztottuk a prés-től. A 0,5 g keverékből a 2 mm vastagságú membránt találtuk a legmegfelelőbb-nek. A membránt ezután néhány napra normál nátriumklorid ill. káliumklorid oldatba merítettük. A membrán potenciál elhanyagolható aszimmetriát mutatott, ha azt mindkét oldalán a kísérletekhez használt sóoldat egyenlő ionerő-ségű oldatai közé helyeztük.

A membrán potenciált MICHAELIS [6] módszerével határoztuk meg. Az agyagmembrán két pyrex üvegeső közé volt cementálva, a két oldalon az oldatok aktivitásának arányát (C_1/C_2) 10-en tartottuk.

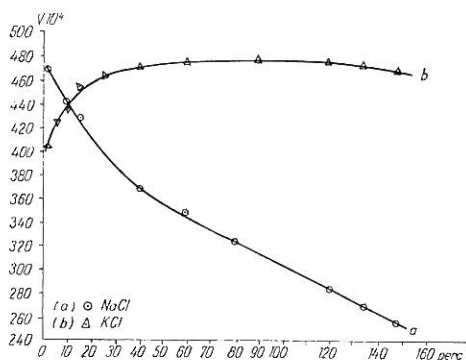


Az E potenciál különbséget alacsony értékeknél mértük. A potenciálváltozást az időben szintén vizsgáltuk. A nyert eredményeket az 1. és 2. ábrán tüntet-tük fel. A membrán ellenállást (R_m -érték) WTW vezetőképességi hiddal és platinázott platina elektróddal mértük.

Eredmények

Mindkét membránra jellemző volt, hogy az oldatok a cella alacsonyabb koncentrációjú oldalán pozitív potenciállal rendelkeztek. A potenciál értéke a vizsgálatok szerint függ a kationok mozgékonyaságától, nagyobb potenciál (47,6 mV és 38,1 mV a két membrán esetében a káliumionra vonatkoztatva) a nagyobb mozgékonyaságú ionoknál lépett fel. A káliumion mozgékonyasága $7,61 \sim 10^{-4}$ cm (sec.) A két membrán maximális potenciál értéke 46,91 mV és 33,42 mV volt.

Ezek az adatok azt mutatják, hogy mindkét membrán a kísérlet korábbi lépéseitől függően ionszelektív membránként viselkedik.



1. ábra.

Nátriumklorid oldattal előkezelt membrán — a potenciál változása az időben, NaCl oldatokban (a) és KCl oldatokban (b), a membrán két oldalán.

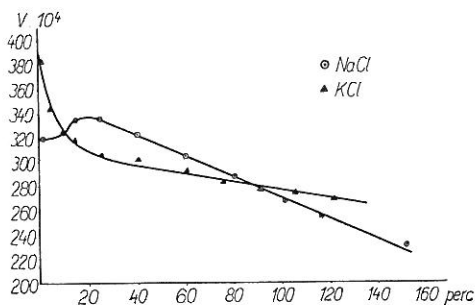
A nátriumkloriddal előkezelt membrán időben növekvő potenciálértéket mutatott káliumkloridoldatban és a maximális potenciált 120 perc után kaptuk (47,6 mV) (1. ábra b. görbe). Ha a cellákban nátriumklorid oldatot használtunk, ez a jelenség nem volt megfigyelhető. Ebben az esetben a potenciál

1. táblázat

A vizsgált ionok diffúziójának mértéke a mérési adatokból számítva

| Membrán | Ion | $E_e + \frac{1}{2} \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}$ mV | E_m mV | $E_e - \frac{1}{2} \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}$ mV | R_m Ohm | Diffúzió mértéke mmol/sec |
|-------------------|--------------------------|---|----------|---|-----------------------|---------------------------|
| NaCl-al előkezelt | Cl ⁻ NaCl-ban | 55,276 | 8,336 | 46,91 | $5,95 \times 10^2$ | $4,70 \times 10^{-7}$ |
| | K ⁺ KCl-ban | 55,069 | 14,719 | 40,35 | $7,52 \times 10^2$ | $3,52 \times 10^{-7}$ |
| | Cl ⁻ KCl-ban | 55,069 | 7,469 | 47,60 | $7,52 \times 10^2$ | $3,72 \times 10^{-7}$ |
| | | | | | | |
| KCl-al előkezelt | Cl ⁻ NaCl-ban | 55,276 | 21,856 | 33,42 | $5,95 \times 10^{-2}$ | $4,06 \times 10^{-7}$ |
| | Na ⁺ NaCl-ban | 55,276 | 23,316 | 31,96 | $5,95 \times 10^{-2}$ | $3,95 \times 10^{-7}$ |
| | Cl ⁻ KCl-ban | 55,069 | 16,969 | 38,10 | $7,52 \times 10^{-2}$ | $3,43 \times 10^{-7}$ |
| | | | | | | |

értéke kezdettől fogva csökkent és maximum nem volt megfigyelhető (1. ábra a. görbe.) Ez a jelenség annak a feltételezésével magyarázható, hogy a kálium-ionok a töményebb koncentrációjú oldatról nagy adszorpciós kapacitással kicserélik a membrán külső oldalának kettős rétegéből a nátriumionokat, azon szabadon áthaladva a membránnak a híg oldallal érintkező oldalán időlegesen nagyobb potenciált adnak. Ez a folyamat mindaddig tart, amíg a kicserélődés teljessé nem lesz és a membrán mindkét oldala nem telítődik teljesen kálium-ionnal. Ezek után a kationokra további diffúzió nincsen és az anionok szabadon mozoghatnak a töményebből a hígabb oldat felé. Ez a mozgás a membrán-potenciál értékének mérésével egyszerűen ellenőrizhető. Az anionok diffúziója



2. ábra.

Káliumklorid oldattal előkezelt membrán — a potenciál változása az időben, NaCl oldatokban (a) és KCl oldatokban (b), a membrán két oldalán.

okozza, hogy bizonyos idő után a potenciál fokozatosan csökkenni kezd. Ha a membrán mindkét oldalán nátriumklorid oldat elektrolit van, az ionok közötti az előbbiekhöz hasonló kicserélődés lehetősége csekély. Ebben az esetben a membrán kezdettől fogva anionáteresztő membránként viselkedik és a potenciál értéke többnyire a kísérlet kezdetétől csökken.

A káliumklorid oldattal előkezelt membránok a két elektrolit vonatkozásában fordítottan viselkednek (2. ábra a. és b. görbék.) Itt a potenciál bizonyos ideig a nátriumionok diffúziója következtében (az elektrolitcellákban nátriumklorid oldat van) emelkedik, míg káliumklorid oldatok jelenlétében a potenciál értéke kezdettől fogva erősen csökken. Ez teljesen azonos módon magyarázható, mint a nátriumkloriddal előkezelt membrán esetében.

Az előzőekben ismertetett okfejtés annak feltételezéséhez vezetett bennünket, hogy az öntött bentonitmembrán az előkezeléstől és az ionok minőségétől — melyek diffúzióját vizsgáljuk — függően kation- és anionáteresztő membránként is viselkedik.

Alkalmazva a potenciál érték időbeli változására a Kittleberger-féle összefüggést:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{FR_{m^+}} \left(\frac{EM}{2E_{c^+}} \pm \frac{1}{2} \right) (E_{c^+} + E_m)$$

ahol: $F = 96500$ coul.

R_{m^+} = a membrán elektrolit ellenállása, Ohm.

E_{c^+} = a potenciálkülönbség mV, ez egyenértékű a kationkoncentrációk adott különbségével.

E_m = a membrán potenciálja.

Reverzibilis elektródok esetén:

$$E_{c^+} = \frac{59,15}{z_+} \cdot \log \frac{f_1 C_1}{f_2 C_2}$$

$$E_m = E_{c^+} - E^+$$

Ahol: E^+ = a mért potenciál, melyet az ionok töményebb oldatból hígabb oldatba való diffúziója okoz.

f_1 és f_2 = az aktivitási koefficiensek értéke a C_1 és C_2 koncentrációknál.

z_+ = az ionok vegyértékűsége.

A mérési adatokból a különböző ionok diffúziójának mértéke számítható (1. táblázat).

Összefoglalás

Nátrium- és káliumklorid oldatokkal előkezelt „Akli” bentonit membrá-elektrometriásan vizsgáltuk a nátrium- és káliumklorid áthatolását. Vonatkoztató elektródaként kalomel elektródot alkalmaztunk.

Az elektromotoros erő időbeli változása azt mutatja, hogy az öntött bentonitmembrán annak előkezelésétől és a tanulmányozott ion tulajdonságaitól függően kation és anion áteresztő membránként is viselkedhet.

Irodalom

- [1] KITTLEBERGER, W. W.: J. Phys. Chem. **53**. 392. 1949.
- [2] MALIK, WAHID, U. & SIDDIQI, FASIH, A.: Proc. Ind. Acad. Sci. **56**. 206. 1962.
- [3] MALIK, WAHID U. & FASIH, A.: J. Colloid Sci. **18**. 161. 1963.
- [4] MARSHALL, C. E. & BERGMAN, W. E.: J. Am. Chem. Soc. **63**. 1911. 1941.
- [5] MARSHALL, C. E. & AYERS, A. D.: J. Am. Chem. Soc. **70**. 1297. 1948.
- [6] MICHAELIS, L. & WEECH, A. A.: J. Gen. Physiol. **11**. 147. 1927.
- [7] WILLIS, G. M.: Trans. Faraday Soc. **38**. 169. 1942.
- [8] WILBRANDT, : J. Gen. Physiol. **18**. 933. 1935.
- [9] WYLLIE, M. R. J. & PATNODE, W. W.: J. Phys. Colloid Chem. **54**. 204. 1950.

Érkezett: 1965. április 20.

Electrometric Studies on the Permeability Characteristic of Moulded "Akli" Bentonite Membranes

J. P. SINGHAL and W. M. MALIK

Department of Applied Sciences, Muslim University, Aligarh
and Department of Chemistry, Roorkee University, Roorkee (India)

Summary

The permeability of sodium and potassium chloride solutions across sodium and potassium chloride pretreated "Akli" bentonite membranes has been studied electrometrically using saturated calomel electrodes. The variations in E. M. F. with time go to show that the moulded bentonite membranes can act both as cation permeable and anion permeable membranes depending upon their pretreatment and the nature of the ions whose diffusion is being studied.

Fig. 1. Sodium chloride pretreated membrane. Variations in potential with time with (a) NaCl solutions and (b) KCl solution on the two sides of the membrane.

Fig. 2. Potassium chloride pretreated membrane. Variations in potential with time with (a) NaCl solutions, (b) KCl solutions on the two sides of the membrane.

Table 1. The results for diffusion rates of the various ions.

Recherches électrométriques pour caractériser la perméabilité des membranes moulées de bentonite «Akli»

J. P. SINGHAL et W. M. MALIK

Université Musulmane, Aligarh et Roorkee Université, Roorkee (India)

Résumé

Les auteurs ont étudié par la voie électrométrique la perméabilité des chlorures de sodium et de potassium à travers de membranes moulées de bentonite «Akli» prétraitées avec des solutions de chlorure de sodium et de potassium. Comme électrode ils ont employé des électrodes au calomel saturé.

Le changement dans le temps de la force électromotrice montre que la membrane moulue de bentonite peut se comporter comme membrane perméable aux cations et aux anions, cela dépend du prétraitement de la membrane et des propriétés de l'ion étudié.

Fig. 1. Membrane prétraitée par une solution de chlorure de sodium, changement du potentiel avec le temps, dans des solutions de NaCl (a) et KCl (b) sur les deux côtés de la membrane.

Fig. 2. Membrane prétraitée par une solution de chlorure de potassium, changement du potentiel avec le temps dans des solutions de NaCl (a) et de KCl (b) sur les deux côtés de la membrane.

Tableau 1. Valeur de la diffusion des ions examinés calculée d'après les données des mesures.

Электрометрические исследования для характеристики проницаемости мембран осадочного бентонита «Акли»

Е. Р. СИНГАЛ и В. М. МАЛИК

Муслим Университет, Алигарх и Рорки Университет, Рорки (Индия)

Резюме

Исследовалось электрометрическим путем проникновение растворов NaCl и KCl через мембрану из бентонита «Акли» предварительно обработанную этими же растворами. При исследовании применяли каломельный электрод.

Изменение по времени электродвижущей силы показывает, что мембраны осадочного бентонита «Акли» могут быть, в зависимости от предварительной обработки и от свойств изучаемых ионов, как катион-пропускающей, так и анион-пропускающей мембраной.

Табл. 1. Степень диффузии исследованных ионов, вычисленная из данных измерений.

Рис. 1. Изменение потенциала по времени, предварительно обработанной раствором NaCl мембраны в растворе NaCl (а) в растворе KCl (в) на обеих сторонах мембраны. На горизонтальной оси — время в мин, на вертикальной оси — напряжение в $V \cdot 10^4$.

Рис. 2. Изменение потенциала по времени, предварительно обработанной раствором KCl, мембраны в растворе NaCl (а) в растворе KCl (в) на обеих сторонах мембраны. Обозначения см на рис. 1.